

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07D251 / 60

C07D251 / 62



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95197018.6

[43]公开日 1998 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1171102A

[22]申请日 95.12.13

[30]优先权

[32]94.12.23[33]AT[31]A2392 / 94

[86]国际申请 PCT / EP95 / 04919 95.12.13

[87]国际公布 WO96 / 20182 德 96.7.4

[85]进入国家阶段日期 97.6.23

[71]申请人 阿格罗林茨蜜胺有限公司

地址 奥地利林茨

[72]发明人 L·卡恩兹 A·卡恩兹 C·库法尔

S·吉亚科姆佐 M·维拉迪

M·穆尔纳

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高纯蜜胺的制备方法

[57]摘要

高纯蜜胺的制备方法，该法始自尿素加压转化，包括在转化反应后再进行蜜胺后处理，后处理步骤包括

a) 适当条件下自液态蜜胺中分离出 NH_3/CO_2 气体混合物；

b) 通入 NH_3 气减少溶于蜜胺的 CO_2 ；

c) 使液态蜜胺在 430°C ~ 蜜胺熔点温度且氨分压力 50~400bar 下保持平均停留时间 8 小时；且

d) 缓慢控制冷却蜜胺直至由 a)、b) 和 / 或 c) 的温度降至 $330\sim 270^\circ\text{C}$ ，冷却速率最高为 $150^\circ\text{C}/\text{min}$ ，氨分压 50~400bar，压力越高冷却速率可较快，反之，低压需较慢冷却速率，随后，从任何期望的顺序将反应器减压并冷却至室温，则得粉末状的高纯蜜胺。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1 高纯蜜胺的制备方法，该法始自尿素加压转化，包括在转化反应后再进行蜜胺后处理，后处理步骤包括

- a) 适当条件下自液态蜜胺中分离出 NH_3/CO_2 气体混合物;
- b) 通入 NH_3 气减少溶于蜜胺的 CO_2 ;
- c) 使液态蜜胺在 430°C ~ 蜜胺熔点温度且氨分压力 $50 \sim 400\text{bar}$ 下保持平均停留时间 8 小时; 且
- d) 缓慢控制冷却蜜胺直至由 a)、b) 和/或 c) 的温度降至 $330 \sim 270^\circ\text{C}$, 冷却速率最高为 $150^\circ\text{C}/\text{min}$, 氨分压 $50 \sim 400\text{bar}$, 压力越高冷却速率可较快, 反之, 低压需较慢冷却速率,

随后, 从任何期望的顺序将反应器减压并冷却至室温, 则得粉末状的高纯蜜胺。

2 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 c) 的停留时间为 10 分钟 ~ 4 小时。

3 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 c) 的温度介于 400°C ~ 蜜胺熔点温度间。

4 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 c) 的氨压力介于 $70 \sim 200\text{bar}$ 间。

5 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 d) 中反应器以某一受控冷却速率由 370°C 缓慢降温至 290°C 。

6 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 d) 中受控冷却速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

7 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 d) 中受控冷却速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

8 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 b) 及步骤 a) 以连续方式进行。

9 权利要求 1 的方法, 其中, 步骤 b) 及步骤 a) 以依次方式进行。

10 高纯蜜胺的生产方法, 该法包括: 将含杂质的蜜胺置于 $50 \sim 400\text{bar}$ 氨分压升至 430°C ~ 蜜胺熔点温度并使其于该温度下保持 $0 \sim 8$ 小时, 随后, 通过缓慢的受控冷却将温度降至 $270 \sim 330^\circ\text{C}$ 间, 其间, 冷却速率最高至 $150^\circ\text{C}/\text{min}$, 氨分压 $50 \sim 400\text{bar}$, 分压高则冷却速率大, 反之亦然, 压力越低则冷却速率越慢, 然后, 任何期望的顺序将反应设备减压并将蜜胺以任一速率冷却至室温, 则得粉末状高纯蜜胺。

说明书

高纯蜜胺的制备方法

目前, 已有许多蜜胺生产方法见诸文献, 其中, 多以尿素为原料, 再于高压、非催化条件下或低压且使用催化剂条件下将其转化为蜜胺、氨及 CO_2 。

正如 Montedison 或 Nissan 在 Melamine Chemicals 中所述 (其中, 蜜胺先形成液体), 较之低压法, 已知的高压法能耗低, 但是, 若无蜜胺提纯段, 则蜜胺含杂质, 如蜜胺、蜜胺、氰尿二酰胺、氰尿一酰胺或脲基蜜胺, 因此影响蜜胺的进一步处理。

举例而言, 依美国专利第 4565867 号 (Melamine Chemicals), 高压法所制备蜜胺的最后步骤包括: 在保持反应器原有压力及温度下, 自液态蜜胺中分离出 NH_3/CO_2 释出气体, 其后, 将液态蜜胺通入产物冷却段, 减压并快速冷却或以液态介质 (如无水液态氨) 骤冷。

同样, 按美国专利第 3116294 号 (Montecatini), 先自液态蜜胺中分离出 NH_3/CO_2 释出气体, 其后, 以逆流通入 NH_3 脱除仍溶解的 CO_2 , 再将液态蜜胺收集于另一反应器中并使其存留一段时间。最后, 自第二反应器移出的蜜胺通过用水骤冷或是与冷气相混迅即冷却。

然而, 得自这些方法的蜜胺纯度多不满足应用需要, 如在生产蜜胺—甲醛树脂表面涂料的场合, 主要原因是蜜胺含量过高。

按美国专利第 3637686 号 (Nissan), 将得自尿素热分解的粗蜜胺熔体液氨或冷氨气迅即冷却至 $200 - 270^\circ\text{C}$, 进而在第二步以氨水溶液冷却至 $100 - 200^\circ\text{C}$ 。为得到足够纯的蜜胺, 产物随后须经重结晶。

故此, 本发明试图找到一种高纯蜜胺的制备方法, 该法不需附加提纯段, 蜜胺纯度可达 99.8%, 蜜胺含量低于 100 ppm。

出乎意料地可达到该目的的一种新方法是, 将液态蜜胺缓慢冷却和/或调控最后步骤。

因而, 本发明涉及高纯蜜胺的制备方法, 该法始自尿素加压转化, 包括在转化反应后再进行蜜胺后处理, 后处理步骤包括

- a) 适当条件下自液态蜜胺中分离出 NH_3/CO_2 气体混合物;
- b) 通入 NH_3 气减少溶于蜜胺的 CO_2 ;
- c) 使液态蜜胺在 430°C ~ 蜜胺熔点温度且氨分压力 $50 \sim 400\text{bar}$ 下保持平均停留时间 8 小时; 且
- d) 缓慢控制冷却蜜胺直至由 a)、b) 和/或 c) 的温度降至 $330 \sim 270^\circ\text{C}$, 冷却速率最高达 $150^\circ\text{C}/\text{min}$, 氨分压 $50 \sim 400\text{bar}$, 压力越高冷却速率可较快, 反之, 低压需较慢冷却速率,

随后, 从任何期望的顺序将反应器减压并冷却至室温, 则得粉末状的高纯蜜胺。

本发明方法适用由尿素以任一已知高压方法, 如按照在 Melamine Chemicals 中所述的 Montedison 或 Nissan 法, 所制蜜胺的提纯, 这见述于如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 卷 A-16, 页 174 ~ 179。一般在这类方法中, 尿素于 $370 \sim 430^\circ\text{C}$ 温度范围、约 $70 \sim 250\text{bar}$ 压力下转化, 最终所得蜜胺为液相。按照此处的新方法, 在步骤 a) 中, 反应器内形成的含液相蜜胺及气相 NH_3/CO_2 的反应混合物在选的设备如气体分离器中分馏, 或是自液相分出气相。分离器温度保持在蜜胺熔点之上; 优选温度及压力大致与反应器内相同。尚含蜜胺的 NH_3/CO_2 气体混合物由塔顶采出后, 以某种已知的方法如通入洗气塔处理, 再循环使用。气体分离后, 或与此同时, 可通入 NH_3 气减少溶于蜜胺的 CO_2 (步骤 b)。此时, 温度仍然保持在蜜胺熔点之上, 优选温度及压力大致与反应器内相同。

NH_3 气通入与否以及 NH_3 气通入的持续时间及通入量, 取决于溶于蜜胺 CO_2 的预期终值。氨可通入气相, 也可直接通入液体蜜胺相。

接续步骤是, 将液体蜜胺在适当条件下于氨介质中放置一段时间, 其间, 也可以混入其它气体 (如氮气)。该阶段的平均停留时间为 $0 \sim 8$ 小时, 但在有些情形下, 时间也可能更长。作为优选, 停留时间为 10 分钟 ~ 4 小时。在该时段内, 氨分压设定为 $50 \sim 400\text{bar}$, 优选值 $70 \sim 200\text{bar}$ 。步骤 c) 的压力也设定在高于反应器的某一压力, 在此步骤中, 温度为介于 430°C ~ 蜜胺熔点温度的某个值, 优选为 400°C ~ 蜜胺熔点。

步骤 c)、b) 或 a) 后, 进行液体蜜胺的缓慢冷却和/或受控冷却。在该冷

却过程中, 液体蜜胺的温度由步骤 c)、b) 或 a) 中的温度降至 $270 \sim 330^{\circ}\text{C}$ 间, 优选以一定的冷却速率由约 370°C 降至约 290°C 。冷却速率可至 $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 优选值 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 更优选为 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。冷却速率的下限与技术经济条件有关, 可据现有相应的技术经济条件选择所期的低值。与前述各步类同, 步骤 d) 也在含氮介质中进行, 其间, 氮分压为 $50 \sim 400 \text{ bar}$, 优选值 $70 \sim 200 \text{ bar}$ 。同样, 也可设定较反应器中更高的压力。

设定的冷却速率为占优氮分压的函数, 压力越高冷却速率可较快, 反之, 低压需较慢冷却速率。必要时, 可控制冷却速率的变化, 此时, 冷却速率不为常数, 而是按预定冷却程序设定。预定冷却程序意指各种冷却方案, 其中, 可在不同的温度下设定不同的冷却速率, 也可能是改变压力。例如, 在步骤 d) 之始, 设某一时段内温度为常数, 其后, 取冷却速率为压力的函数, 冷却直至所期最终温度值。再如, 另一方法是保持阶段与冷却阶段交替进行, 保持阶段时, 温度保持在此时占优的温度下一段时间。也可按慢和更快交替顺序设定冷却阶段。在冷却阶段, 如必要, 也可直接关停加热, 使混合物处于室温下, 此时, 液态蜜胺缓慢地以指数规律降温至预设。故此, 冷却程序有多种变化方案, 视与杂质的预期终值有关的具体条件以及作为选定工序的函数加以确定。

在缓慢和/或控制冷却步骤 (d) 的温度范围以上, 具体说就是在进行步骤 (d) 的优选温度以上, 即 370°C 以上时, 可根据具体条件, 如后工序或所用设备, 进行冷却操作, 可以缓慢冷却, 即按与占优压力的函数关系以最高至 $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率冷却, 或者可以更快速度冷却。在控制冷却的范围以下, 即低于 330 到 270°C 时, 可将反应设备减压, 并以任一速度冷却蜜胺至室温, 然后得到粉末状高纯蜜胺。但是, 根据技术条件, 也可以先进行冷却, 然后再对设备减压。

如有必要, 本新方法中步骤 a) 至 d) 可在相应的适选设备或容器内单独进行。

然而, 也有其它变通方法。例如, 步骤 a) 与 b) 或步骤 c) 与 d) 分别可在同一设备中进行。

另有一种可能是, 在步骤 a) 之后, 将蜜胺移至某一缓冲容器并在其中进行步骤 b) 和 c), 随后再于另一容器完成步骤 d)。同样, 步骤 a) 与 c) 共用

一个设备而随后在另一冷却设备进行步骤 d) 也为一种变通方法。但是，本法的实施方式必须与具体条件相适应，包括尿素转化设备、场地、预计冷却段所需时间、停留时间及其它因素。

本发明方法可按需要以连续和间歇两种方式进行。

本发明方法在作某种变更后也适用先有技术中任一方法所制含杂质蜜胺的提纯，所含杂质如氰尿二酰胺、氰尿一酰胺、蜜勒胺、蜜白胺或脲基蜜胺。因此，本发明方法不需要必须与蜜胺装置配合；而且，现今常规蜜胺重结晶法中生成的母液中的蜜胺也可以这种方式提纯。

因此，本发明进而涉及高纯蜜胺的生产方法，该法包括：将含杂质的蜜胺置于 50 ~ 400 bar 氨分压升至 430 °C ~ 蜜胺熔点温度并使其于该温度下保持 0 ~ 8 小时，随后，通过缓慢的受控冷却将温度降至 270 ~ 330 °C 间，冷却速率可高至 150 °C/min，氨分压 50 ~ 400 bar，分压高则冷却速率大，反之亦然，分压低则冷却速率慢。然后，以任何期望的顺序将反应设备减压并将蜜胺以任一速率冷却至室温，则得粉末状高纯蜜胺。

利用本发明方法制得的蜜胺纯度可达 99.8% 以上，故无需附加如重结晶的提纯段。各杂质尤其是蜜勒胺含量甚低，因而这些化合物不会影响蜜胺的任何进一步处理。

实施例 1 至 5

将在工业规模下，于 375 °C、70 ~ 75 bar 下转化尿素制得的液态蜜胺 x g，加入一容器。从其中取样并迅速冷却，测定杂质初含量。分离出 NH₃/CO₂ 释出气体后（步骤 a），在 370 °C、85 bar 下以 NH₃ 气处理液态蜜胺约 15 min（步骤 b）。

其后，使液态蜜胺在 370 °C、氨分压力 85 bar 下保持 60 ~ 90 min，随后停止加热，以指数规律降温至 280 °C，如此则冷却速率 < 1 °C 1 分钟（步骤 d）。其后，将反应器减压并缓慢冷却至室温。

蜜胺具体用量以及杂质氰尿二酰胺（AN）、氰尿一酰胺（AD）、蜜勒胺（ME）、蜜白胺（MA）及脲基蜜胺（UM）的初含量及经 a)、b)、c)、d)（最终）各步后的杂质含量见表 1。

表 1

实施例 1	蜜胺	AN	AD	ME	MA	UM
	(g)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
初值	1096	5700	1400	17400	3000	500
终值		100	<50	<50	<300	<50

实施例 2						
初值	1710	4600	3000	5600	1500	500
终值		400	180	<50	<300	<50

实施例 3						
初值	410	4300	1600	7200	2700	500
终值		180	<50	<50	<300	<50

实施例 4						
初值	666	4300	1000	4500	1600	200
终值		100	<50	<50	<300	<50

实施例 5						
初值	731	11400	2100	8600	2300	500
终值		130	<50	<50	<300	<50

实施例 6

与实施例 1 至 5 同样制得液态蜜胺 1700 g，分离出 NH_3/CO_2 释出气体后，在 84 bar 氨分压下以 NH_3 气处理约 15 min 并且在 375 °C、85 bar 下保持 2 小时。

随后停止加热，使蜜胺缓慢降温至 290 °C，再减压并冷却至室温。

蜜胺中杂质终含量如下：

AN: 100 ppm	ME: <50 ppm	UM: <50 ppm
AD: <50 ppm	MA: <300 ppm	

实施例 7

与实施例 1 至 5 同样制得液态蜜胺 1205 g，分离 NH_3/CO_2 释出气体后，在 85 bar 下以 NH_3 气处理约 15 min 但无保持时间。停止加热后，使反应容器减压并冷却至室温。蜜胺中杂质终含量如下：

AN: 270 ppm	ME: <200 ppm	UM: <100 ppm
AD: <50 ppm	MA: 580 ppm	

实施例 8

取含蜜勒胺 8100 ppm 的蜜胺 300 g, 及约 65 g 液氨, 加热至 360 °C。氨压力约 80 bar。其后, 在该条件下静置, 然后在 28 min 内由 360 °C 缓慢降温至 330 °C (冷却速率约 0.8 °C/min)。反应设备减压并冷却至室温后, 杂质终含量与停留时间 h 的关系如下:

h	ME ppm	MA ppm	AN ppm	AD ppm
1	2250	<300	400	50
2	430	<300	320	<50
4	160	<300	310	<50

实施例 9

将含蜜勒胺 8100 ppm 的蜜胺 300 g, 及达到预定压力 p 所需量的液氨, 加热至 364 °C。其后, 在该条件下静置 2 小时, 然后在约 5 min 内由 360 °C 降温至 330 °C (冷却速率 0.6 °C/min)。

反应设备减压并冷却至室温后, 蜜勒胺终含量与设定氨压力的关系如下:

p (bar)	ME ppm
80	1520
115	250
130	160
151	110

实施例 10

将含蜜勒胺 10000 ppm 的蜜胺 300 g, 及约 117 g 液氨加热至 370 °C。

氨压力为 154 bar。其后, 在该条件下静置 2 h, 然后以冷却速率 m 由 360 °C 降温至 330 °C。

反应设备减压并冷却至室温后, 蜜勒胺终含量与冷却时间的关系如下:

m (°C/min)	ME ppm
7.5	210
0.8	100

实施例[sic]11

将蜜胺 90 mg 及达到预定氨压力 150 bar 所需量的液氨, 在压热釜中加热至 370 °C。

其后, 在该条件下静置 4 小时, 然后以一定的空气流降温至 290 °C (冷却速率 18 及 36 °C/min)。

将反应釜迅即浸于冷水冷却至室温并减压后, 蜜胺初、终含量为:

	ME (ppm)
初值	13000
终值 (18 °C/min)	280
终值 (36 °C/min)	600

实施例 12

将蜜胺 124 mg 及达到预定氨压力 200 bar 所需量的液氨, 在压热釜中加热至 370 °C。其后, 在该条件下静置 3 小时, 然后以平均冷却速率 100 °C/min 降温至 320 °C。将产物迅即浸于冷水冷却至室温并减压后, 蜜胺初、终含量为:

	ME (ppm)
初值	13000
终值	250

实施例 13

将含蜜胺 10000 ppm 的蜜胺 300 g 及达到预定氨压力 200 bar 所需量的液氨, 在压热釜中于 200 bar 下加热至 370 °C。其后, 在该条件下静置 2 小时, 再以冷却速率 m 降温至 320 °C 并减压。蜜胺含量与冷却速率关系为:

m (°C/min)	ME ppm
0.9	210
8	100

THIS PAGE BLANK (USPTO)